

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53616

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/48	M F C			
B 6 0 C 1/00		Z 8408-3D		
C 0 8 F 36/04				
C 0 8 K 3/04	K C T			
C 0 8 L 21/00	L A Y			

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平6-133762

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(31) 優先権主張番号 0 6 5 7 9 1

(32) 優先日 1993年5月24日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000005278  
株式会社ブリヂストン  
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 デイビッド・エフ・ローソン  
アメリカ合衆国オハイオ州44685ユニオン  
タウン・ノースウエスト・ガーデンレイ  
ン11621

(72) 発明者 マーク・エル・ステイヤー・ジュニア  
アメリカ合衆国オハイオ州44260サファイ  
ールド・クラマードライブ1213

(72) 発明者 デイビッド・サツフルズ  
アメリカ合衆国オハイオ州44646マシロ  
ン・アンデットノースウエスト4704

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 可溶化したアニオン重合開始剤およびそれから得られる製品

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、非環状アルカン溶媒に溶解性を示すアニオン重合開始剤を意図したものである。

【構成】 これらの開始剤は、一般式 (A) L i (S O L)<sub>y</sub> で表される可溶化したリチオアミンを含んでいる。S O L は可溶化成分であり、そして A はアルキル、ジアルキルまたはシクロアルキルアミン基か或は環状アミンであり、y は 1 から 4 である。この環状アミンは、約 3 から約 16 個のメチレン基を有するアルキレン、オキシもしくはアミノアルキレン基を有している。本発明はまた、この開始剤を用いて製造されたポリマー類および他の製品、並びにそれらの方法を意図している。更に、本発明は、アミンと有機リチウム化合物との反応生成物由来の官能基を含んでいるポリマー、ポリマー組成物およびそれらから得られる製品を意図している。これらの得られるポリマー類を停止剤、カップリング剤または連結剤で停止させてもよく、これによって、多官能を有するポリマーが生じ得る。

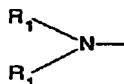
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

(A) Li (SOL)<sub>y</sub>

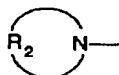
【式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【化1】



で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【化2】



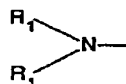
で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ-またはアミノ-アルキレン基から成る群から選択される]で表される可溶化したリチオアミンを含んでいる、非環状アルカン溶媒に溶解性を示すアニオン重合開始剤。

【請求項 2】 少なくとも1種の官能基Aを有するポリマー鎖を含んでいる官能化されたポリマーにおいて、Aが一般式

(A) Li (SOL)<sub>y</sub>

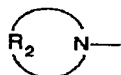
【式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【化3】



で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【化4】



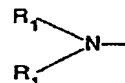
で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ-またはアミノ-アルキレン基から成る群から選択される]で表される重合開始剤から誘導される、官能化されたポリマー。

【請求項 3】 官能基Aを持っている鎖を有するエラストマーポリマーと上記ポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックを含んでいる、低下したヒステリシス特性を示す加硫性エラストマーコンパンドにおいて、Aが一般式

(A) Li (SOL)<sub>y</sub>

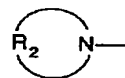
【式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【化5】



で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【化6】



で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ-またはアミノ-アルキレン基から成る群から選択される]で表される重合開始剤から誘導される、加硫性エラストマーコンパンド。

【請求項 4】 請求項 3 記載の加硫性エラストマーコンパンドを含んでいるトレッドストックから得られる、低下した転がり抵抗を示すタイヤ。

【請求項 5】 少なくとも1種のアミン官能基Aと錫-炭素結合を有するポリマーを含んでいる加硫性ゴム組成物において、Aが、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される、加硫性ゴム組成物。

【請求項 6】 請求項 5 の加硫性ゴム組成物と上記ポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックから作られるタイヤ。

【請求項 7】 少なくとも1種のアミン官能基Aと停止剤、カップリング剤および連結剤から成る群から選択されそして誘導される第二官能基を有するポリマーを含んでいるゴム組成物において、Aが、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される、ゴム組成物。

【請求項 8】 請求項 7 のゴム組成物と上記ポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックから作られるタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願】 本出願は現在出願中の米国特許出願連続番号07,955,969の部分的継続である。

【0002】

【技術分野】この主題発明は、ジエンのポリマーおよびコポリマーのエラストマー類を生じさせるアニオン重合に関するものである。より詳細には、本発明は、可溶化したアミン開始剤を用いた重合に関する。特に、本発明は、非環状アルカン溶媒に溶解性を示しそして制御可能な狭い分子量分布範囲でモノマー類を再現可能様式で重合させる、可溶化したリチウムアミン開始剤に関する。

【0003】

【背景技術】商業ベースで重合を行う場合、最終生成物の分子量を狭くすると共に再現可能様式で限定する工程条件および成分を用いることが重要である。与えられたポリマーが示す特性およびその有効性は、とりわけそれが有する分子量に依存している。従って、この重合の最終生成物が示す分子量をある程度の確かさで予測することがきることが望ましい。この分子量を狭く限定することができない場合か、或はシステムを基準にして再現性がない場合、この方法を商業的に利用することはできない。

【0004】この技術分野では、低下したヒステリシス特性を示すエラストマーコンパンドを製造することが望まれている。このようなエラストマー類をコンパンド化してタイヤ、パワーベルトなどの如き製品を製造する場合、これは、反発弾性の上昇、および転がり抵抗の低下を示すと共に、機械応力がかけられたとき低い熱蓄積を示す。

【0005】履歴力損失の主要な源は、この加硫ゴムの最後の架橋からこのポリマー鎖の末端に至るポリマー鎖部分によるものであることが確立された。このような遊離末端は、効率良い弾性回復過程に関与することができなく、その結果として、この硬化させたサンプルのこの部分に伝達される如何なるエネルギーも熱として損失する。末端基の数が少ない高分子量のポリマー類を製造することによってこの種の機構を低くすることが可能であることは、従来技術で知られている。しかしながら、この方法は有効でない、と言うのは、分子量を上昇させると急速に、コンパンド化用材料が入っているゴムを成形操作している間の加工性が低下するからである。

【0006】もしこのポリマーを制御可能なように狭い分子量範囲分布で再現することができないとしたならば、一定の特性、例えばヒステリシス特性の低下などを得ることは困難である。例えば、リチウムピロリジドを含む特定の第二級アミン類の不均一混合物を用いていくつかのポリマー類を製造している米国特許番号4,935,471を参照のこと。この様式で製造されたポリマー類は、幅広く変化し得る分子量を有していると共に幅広い多分散性を示し、そしてそれらが有する官能末端が示す再現性は不定であることから、それが与えるヒステリシス低下結果の再現性は劣っている。

【0007】これらの公知開始剤の多くが示す主要な欠点は、これらがヘキサンの如き非環状アルカン類に不溶

な点である。今までは、ジメチルもしくはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラメチルエチレンジアミンまたはジエチレングリコールメチルエーテル（ジグリム）の如き極性有機エーテル類を含む極性溶媒が用いられてきた。

【0008】本発明は、非環状アルカン類に溶解性を示す、アニオン重合用の新規な開始剤を提供するものである。本発明は、その組み込むべき開始剤由来の官能性をそのポリマー鎖の頭と尾に組み込むことを提供するものである。本発明は、比較的狭い分子量分布範囲を有するよく限定された最終生成物を製造することを通して、有効で制御可能な、再現性を示す重合を提供するものである。

【0009】

【発明の開示】従って、本発明の1つの目的は、非環状アルカン類に溶解性を示すアニオン重合開始剤を提供することにある。

【0010】本発明の1つのさらなる目的は、上記アニオン重合開始剤の製造方法を提供することにある。

【0011】本発明の更にさらなる目的は、予測可能な狭い分子量範囲を有するポリマーを再現可能様式で生じさせる開始剤を提供することにある。

【0012】本発明の別の目的は、上記重合開始剤を用いて生じさせたエラストマー類を提供することにある。

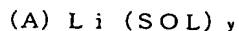
【0013】本発明の特定態様の1つの目的はまた、低下したヒステリシス特性を示すジエンポリマー類およびコポリマー類を提供することにある。

【0014】本発明のさらなる目的は、低下したヒステリシス特性を示すジエンポリマー類およびコポリマー類の加硫性エラストマーコンパンドを提供することにある。

【0015】本発明の更に別の目的は、上述したエラストマーから作られる改良されたタイヤを提供することにある。

【0016】以下に示す明細から明らかになるであろう現存技術に対するそれらの利点と共に上記目的の少なくとも1つ以上は、本明細書の以下に記述しそして請求する本発明によって達成される。

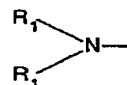
【0017】一般に、本発明に従い、非環状アルカン溶媒に溶解性を示すアニオン重合開始剤は、一般式



【式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【0018】

【化7】

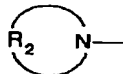


5

【0019】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0020】

【化8】

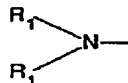


【0021】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ—またはアミノ—アルキレン基から成る群から選択される]で表される可溶化したリチオアミンを含んでいる。

【0022】また、アニオン重合開始剤の製造方法も提供し、この方法は、可溶化剤の存在下で有機リチウム化合物と官能化剤とを反応させる段階を含んでおり、ここで、この官能化剤は、一般式

【0023】

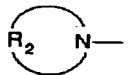
【化9】



【0024】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0025】

【化10】

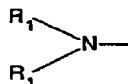


【0026】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ—またはアミノ—アルキレン基から成る群から選択され、そしてこの可溶化剤は、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される。

【0027】アニオン重合開始剤の製造方法は、有機リチウム化合物と官能化剤とを反応させて反応生成物を生じさせる段階を含んでいる。この官能化剤は、一般式

【0028】

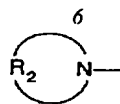
【化11】



【0029】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0030】

【化12】



【0031】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ—またはアミノ—アルキレン基から成る群から選択される。この方法はまた、この反応生成物と炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化剤とを反応させる段階も含んでいる。

【0032】官能化されたポリマーは、少なくとも1種の官能基Aを有するポリマー鎖を含んでおり、ここでAは、一般式

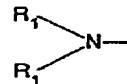
(A) Li (SOL)<sub>y</sub>

【式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

20 一般式

【0033】

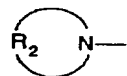
【化13】



【0034】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0035】

【化14】



30

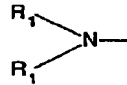
【0036】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ—またはアミノ—アルキレン基から成る群から選択される]で表される重合開始剤から誘導される。

40 【0037】本発明に従う官能化されたポリマーを生じさせる方法は、アルカン溶媒中で1種以上のアニオン重合性モノマー類の溶液を生じさせ、そしてこれらのモノマー類を、アルカン溶媒に溶解性を示す開始剤の存在下で重合させる段階を含んでいる。この開始剤は、一般式 (A) Li (SOL)<sub>y</sub>

【式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

50 【0038】

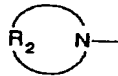
【化15】



【0039】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0040】

【化16】



【0041】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、 $R_1$ は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そして $R_2$ は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される]で表される可溶化したリチオアミンを含んでいる。

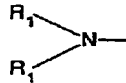
【0042】低下したヒステリシス特性を示す加硫性エラストマー化合物は、少なくとも1種の官能基Aを持っている鎖を有するエラストマーポリマーとこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックを含んでおり、ここでAは、一般式

(A) Li (SOL) y

[式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【0043】

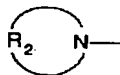
【化17】



【0044】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0045】

【化18】



【0046】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、 $R_1$ は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そして $R_2$ は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される]で表される重合開始剤から誘導される。

【0047】本発明はまた、少なくとも1種の官能基Aを持っている鎖を有するエラストマーポリマーと上記ポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボン

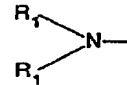
ブラックを含んでいる加硫性エラストマー組成物が入っているトレッドストックから得られる、低下した転がり抵抗を示すタイヤも提供し、ここでAは、一般式

(A) Li (SOL) y

[式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【0048】

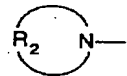
10 【化19】



【0049】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0050】

【化20】



【0051】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、 $R_1$ は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そして $R_2$ は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される]で表される重合開始剤から誘導される。

【0052】加硫性ゴム組成物は、少なくとも1種のアミン官能基Aと錫-炭素結合を有するポリマーを含んでおり、ここでAは、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される。

【0053】多官能性ポリマーは、少なくとも1種の官能基Aと錫-炭素結合を含んでおり、ここでAは、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される。

【0054】加硫性ゴム組成物は、少なくとも1種のアミン官能基Aと停止剤、カップリング剤および連結剤から成る群から選択されそして誘導される第二官能基を有するポリマーを含んでおり、ここでAは、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される。

【0055】少なくとも1種の加硫性エラストマー成分を有するタイヤは、少なくとも1種の官能基Aを有する多官能ポリマーとこのポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックを含んでおり、ここでAは、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物である重合開始剤から誘導され、そしてここで、この多官能ポリマーは錫-炭素結合を有している。

【0056】多官能ポリマーは、少なくとも1種の官能基Aと停止剤、カップリング剤および連結剤から成る群から選択されそして誘導される第二官能基を含んでお

9

り、ここでAは、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される。

【0057】少なくとも1種の加硫性エラストマー成分を有するタイヤも提供し、この成分は、少なくとも1種の官能基Aを有する多官能ポリマーと上記ポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックを含んでおり、ここでAは、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物である重合開始剤から誘導され、そしてここで、このポリマーは、停止剤、カップリング剤および連結剤から成る群から選択されそして誘導される第二官能基を有している。

【0058】

【本発明を実施するための好適な態様】以下に示す記述から明らかになるように、本発明は、ノルマルアルカン類、例えばヘキサン、ペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、それらのアルキル化誘導体、それらの混合物などを含む非環状アルカン類に溶解性を示す新規な重合開始剤を提供するものである。また、上記開始剤を用いて生じさせたポリマー類を基とする特定のゴム組成物、加硫性エラストマー組成物およびそれらを用いた製品は、有効な特性、例えば再現性を示す比較的狭い分子量範囲などを示すことをここに見出した。更に、本発明に従うポリマー類は、この開始剤由来の官能性も含んでおり、この官能性は、例えばヒステリシス特性を低くするに有効性を示す。

【0059】本発明の開始剤は非環状アルカン溶媒に溶解性を示すが、これらの開始剤を他の溶媒の中で用いることもまた本発明の範囲内であると理解されるであろう。

【0060】本発明に従う好適な開始剤は、アミンと有機リチウムと可溶化成分との反応生成物である。この可溶化成分または可溶化剤の存在下でその有機リチウムとアミンとを反応させるか、或はこれらを最初に反応させた後、その反応生成物をその可溶化成分で処理することも可能である。従って、好適な開始剤は、一般式

(A) Li(SOL)<sub>y</sub>

【式中、yは、約1から約3である】で表される可溶化したリチオアミンである。この一般式の括弧は、この式がA-Li-SOL<sub>y</sub>、SOL<sub>y</sub>-A-LiまたはA-SOL<sub>y</sub>-Liを含んでいてもよいことを示している。

【0061】(SOL)は可溶化成分であり、炭化水素、エーテル、アミンまたはそれらの混合物であってもよい。この(SOL)成分が存在していると、この開始剤が非環状アルカンに溶解性を示すことが見いだされた。

【0062】例となる(SOL)基には、3から約300の重合単位を有するジエニルもしくはビニル芳香族のポリマー類またはコポリマー類が含まれる。上記ポリマー類には、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレンおよびそれらのコポリマー類が含まれる。(SO

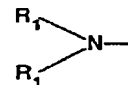
10

L)の他の例には、極性リガンド、例えばテトラヒドロフラン(THF)およびテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)が含まれる。

【0063】該(A)成分は、アミン官能を表しており、これの少なくとも1つをその得られるポリマーが有しており、例えば、それらの開始部位または頭部に組み込まれている。例えば、(A)は、一般式

【0064】

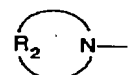
【化21】



【0065】で表されるジアルキルまたはジシクロアルキルアミン基または一般式

【0066】

【化22】



【0067】で表される環状アミン類であってもよい。これらの式において、R<sub>1</sub>は、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルであり、ここで、両方のR<sub>1</sub>基は同一もしくは異なっているとしてもよく、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ-またはアミノ-アルキレン基である。

【0068】例となるR<sub>1</sub>基には、メチル、エチル、ブチル、オクチル、シクロヘキシル、3-フェニル-1-プロピル、イソブチルなどが含まれる。例となるR<sub>2</sub>基には、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オキシジエチレン、N-アルキルアザジエチレン、ドデカメチレン、ヘキサデカメチレンなどが含まれる。

【0069】例えば、(A)は、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、パーヒドロアゼピン(これはまたヘキサメチレンイミンとしても知られている)、1-アザシクロオクタン、アザシクロトリデカン(これはまたドデカメチレンイミンとしても知られている)、アザシクロヘプタデカン(これはまたヘキサデカメチレンイミンとしても知られている)、1-アザシクロヘプタデセ-9-エンまたは1-アザシクロヘプタデセ-8-エンなどの誘導体であってもよく、これらには、パーヒドロイソキノリン、パーヒドロインドールなどが含まれる。ピロリジン、パーヒドロアゼピンおよび1-アザシクロオクタンが好適である。2種の好適なピロリジン誘導体にはパーヒドロインドールおよびパーヒドロイソキノリンが含まれる。

【0070】R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>がジ-tert-ブチル基、ジイソプロピル基などである場合、その結果として生じる重合は、恐らくはその開始部位の窒素の回りの障害が原因となって遅くなることが見いだされた。それゆえ、本発明

11

の好適な態様において、該アミン中の窒素に結合しているR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>中の炭素原子はまた、全体で少なくとも3個の水素原子と結合している。

【0071】(SOL)がエーテルまたはアミノ化合物である場合、好適には可溶化剤または成分(SOL)の存在下、無水の非プロトン溶媒、例えばヘキサンなどの中で、該アミン成分(A)の溶液を製造することにより、本発明に従う開始剤を生じさせることができる。次に、この溶液に、同じか或は同様な溶媒中の有機リチウム触媒を添加する。この有機リチウム化合物は、一般式RLi〔式中、Rは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンおよびビニルアリールモノマー類から得られる約25個以下の単位を有する短鎖長の低分子量ポリマー類から成る群から選択される〕で表される。典型的なアルキルには、n-ブチル、s-ブチル、メチル、エチル、イソプロピルなどが含まれる。該シクロアルキルにはシクロヘキシル、メンチルなどが含まれる。該アルケニルにはアリル、ビニルなどが含まれる。該アリールおよびアラルキル基にはフェニル、ベンジル、オリゴ(スチリル)などが含まれる。例となる短鎖長ポリマー類にはオリゴ(ブタジエニル類)、オリゴ(イソプレニル類)、オリゴ(スチリル類)などが含まれる。

【0072】(SOL)が短鎖長ポリマーである場合、(SOL)を生じさせる目的で用いられるモノマー類は、以下に説明するように、該アミンと有機リチウムを混合した後添加される。

【0073】もし(SOL)がポリジエンまたはポリビニル芳香族である場合、同じか或は同様な溶媒中の可溶化成分(SOL)のモノマー類の溶液を、該アミンおよび有機リチウムの溶液に加える。これらの3種成分を周囲温度(25から30℃)か或は約100℃以下の上昇させた温度、好適には50℃未満、より好適には38℃未満の温度で、約1時間に及んで反応させるが、この時点で、この触媒の使用準備ができています。本発明に従う開始剤が、過剰量の非環状アルカン溶媒の中で約3日間以上溶液のままである場合、これらは溶解性を示すと見なす。

【0074】上述したように、このようにして生じる開始剤は、全てのアニオン重合エラストマー、例えばポリブタジエン、ポリイソプレンなど、およびそれらとモノビニル芳香族、例えばスチレン、アルファメチルスチレンなど或はトリエン類、例えばミルセンなどとのコポリマー類を製造するための開始剤として用いられ得る。従って、これらのエラストマー類には、ジエンのホモポリマー類およびそれらとモノビニル芳香族ポリマー類とのコポリマー類が含まれる。適当なモノマー類には、約4から約12個の炭素原子を有する共役ジエン類および8から18個の炭素原子を有するモノビニル芳香族モノマ

12

ー類およびトリエン類が含まれる。本発明で有効な共役ジエンモノマー類などの例には、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンおよび1, 3-ヘキサジエンが含まれ、そして芳香族ビニルモノマー類にはスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびビニルナフタレンが含まれる。この共役ジエンモノマーおよび芳香族ビニルモノマーは、通常95-50:5-50、好適には95-65:5-35の重量比で用いられる。

【0075】重合は、非環状アルカン溶媒、例えば種々のヘキサン類、ヘプタン類、オクタン類およびそれらの混合物などの中で行われる。共重合におけるランダム化を促進し、そしてビニル含有量を調節する目的で、これらの重合材料に極性調整物を添加してもよい。この量は、リチウム1当量当たり0から90もしくはそれ以上の当量の範囲である。この量は、所望のビニル量、用いるスチレンレベルおよび重合温度、並びに用いる特定の極性調整物(改質剤)の性質に依存している。

【0076】極性調整物として有効な化合物は有機化合物であり、それらには、テトラヒドロフラン(THF)、線状および環状のオリゴマー状オキソラニルアルカン類、例えば2-2'-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン、ジ-ピペリジルエタン、ヘキサメチルホスホルアミド、N-N'-ジメチルピペラジン、ジアザビスクロオクタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、トリブチルアミンなどが含まれる。これらの線状および環状のオリゴマー状オキソラニルアルカン改質剤は、本登記譲り請け人が所有している米国特許第4,429,091号

(この主題事項は引用することによって本明細書に組み入れられる)の中に記述されている。極性調整物として有効な他の化合物には、酸素または窒素ヘテロ原子および結合していない1対の電子を含んでいる化合物が含まれる。他の例には、モノおよびオリゴアルキレングリコール類のジアルキルエーテル類;「クラウン」エーテル類;第三級アミン類、例えばテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、線状のTHFオリゴマー類などが含まれる。

【0077】通常、モノマー(類)と非環状アルカン溶媒のブレンド物を適切な反応容器に仕込んだ後、該極性調整物(用いる場合)および上述した開始剤化合物を添加することで、バッチ重合を開始させる。これらの反応体を約20から約200℃の温度に加熱し、そしてこの重合を約0.1から約24時間進行させる。この開始剤化合物から官能アミン基が誘導されて、その開始部位の所で結合する。従って、本質的に全ての得られるポリマー鎖が、以下の一般式

AYLi

〔式中、Aは上述したのと同じであり、そしてYは、上述したジエンホモポリマー類、モノビニル芳香族ポリマ

一類、ジエン／モノビニル芳香族ランダムコポリマー類およびブロックコポリマー類のいずれかから誘導される二価のポリマー基である]を有している。この重合を継続すると、このリチウム末端にモノマーが付加することでこのポリマーの分子量が上昇する。

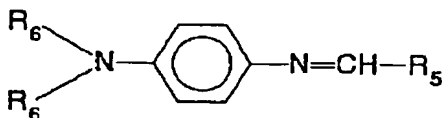
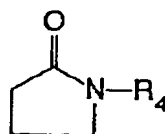
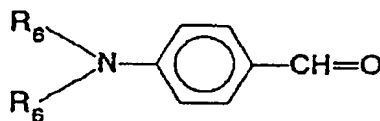
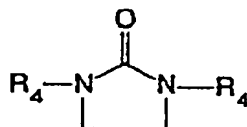
【0078】この重合を停止する目的で、そしてこのように更にポリマーの分子量を調整する目的で、停止剤、カップリング剤または連結剤を用いることができ、ここでは、これらの薬剤の全てを集合的に「停止剤」と呼ぶ。特定の上記薬剤は、多官能を有するポリマーをもたらし得る。即ち、本発明に従って開始させたポリマー類は、上に記述した如き少なくとも1種のアミン官能基Aを有することができると共にまた、停止剤、カップリング剤および連結剤から成る群から選択されそして誘導される2番目の官能基を有していてもよい。

\*

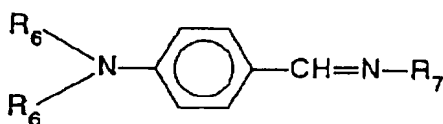
\*【0079】有効な停止剤、カップリング剤または連結剤には、下記のものが含まれる：活性水素化合物、例えば水またはアルコール；二酸化炭素；N, N, N', N'-テトラジアルキルジアミノベンゾフェノン（例えばテトラメチルジアミノベンゾフェノンなど）；N, N-ジアルキルアミノベンズアルデヒド（例えばジメチルアミノベンズアルデヒドなど）；1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン（例えば1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど）；1-アルキル置換ピロリジノン類；1-アリール置換ピロリジノン類；約5から約20個の炭素原子を有するジアルキルおよびジシクロアルキルカルボジイミド類； $(R_3)_a Z X_b$ ；

【0080】

【化23】



および



【0081】[ここで、Zは、錫またはケイ素である]。Zが錫であるのが好適である。

【0082】R3は、約1から約20個の炭素原子を有するアルキル、約3から約20個の炭素原子を有するシ



15

クロアルキル、約6から約20個の炭素原子を有するアリール、または約7から約20個の炭素原子を有するアルキルである。例えば、R<sub>3</sub>には、メチル、エチル、*n*-ブチル、ネオフィル、フェニル、シクロヘキシルなどが含まれ得る。

【0083】Xは、塩素または臭素であり、「a」は0から3であり、そして「b」は1から4であるが、ここで、a+b=4である。

【0084】各々のR<sub>4</sub>は、同一もしくは異なり、約1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリールである。例えば、R<sub>4</sub>には、メチル、エチル、ノニル、*t*-ブチル、フェニルなどが含まれ得る。

【0085】R<sub>5</sub>は、約1から約20個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはN、N-ジアルキルアミノフェニルである。例えば、R<sub>5</sub>には、*t*-ブチル、2-メチル-4-ペンテン-2-イル、フェニル、*p*-トリル、*p*-ブチルフェニル、*p*-ドデシルフェニル、*p*-ジエチルアミノフェニル、*p*-(ピロリジノ)フェニルなどが含まれ得る。

【0086】各々のR<sub>6</sub>は、同一もしくは異なり、約1から約12個の炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキルである。これらのR<sub>6</sub>基の2つが一緒になって環状基を形成していてもよい。例えば、R<sub>6</sub>には、メチル、エチル、オクチル、テトラメチレン、ペンタメチレン、シクロヘキシルなどが含まれ得る。

【0087】R<sub>7</sub>には、約1から約20個の炭素原子を有するアルキル、フェニル、アルキルフェニルまたはN、N-ジアルキルアミノフェニルが含まれ得る。例えば、R<sub>7</sub>には、メチル、ブチル、フェニル、*p*-ブチルフェニル、*p*-ノニルフェニル、*p*-ジメチルアミノフェニル、*p*-ジエチルアミノフェニル、*p*-(ピペリジノ)フェニルなどが含まれ得る。

【0088】有効な停止剤の他の例には、四塩化錫、(R<sub>1</sub>)<sub>3</sub>SnCl、(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>SnCl<sub>3</sub>、カルボジイミド類、N-メチルピロリジン、環状アミド類、環状尿素類、イソシアネート類、シッフ塩基、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなど[ここで、R<sub>1</sub>は上述したのと同じである]が含まれる。

【0089】本発明に従う1つの好適なポリマーは、上で考察した如き少なくとも1種の官能基Aを含んでいるポリマーであり、ここで、Aは、アミンと有機リチウム化合物(これもまた上で考察したのと同じである)との反応生成物から誘導される。更に、好適なポリマーは、該ポリマーがまた錫-炭素結合を有するところの多官能性を示し、例えばこれは、停止剤、カップリング剤または連結剤から誘導され得る。本発明に従うゴム組成物または加硫性ゴム組成物は、上記ポリマーを含んでいてもよい。

16

【0090】この停止剤、カップリング剤または連結剤を該反応容器に加えた後、この容器を約1から約1000分間攪拌する。その結果として、カーボンブラックの如きコンパンド化用材料に対して更に大きな親和性を示すことから更に低下したヒステリシスを示すエラストマーが得られる。停止剤の追加的例には、米国特許第4,616,069号(これは引用することによって本明細書に組み入れられる)の中に見いだされるものが含まれる。

【0091】通常の技術を用いて該溶媒から該ポリマーを分離することができる。これらには、蒸気またはアルコール凝固、熱脱溶媒または他の何らかの適切な方法が含まれる。追加的に、ドラム乾燥、押出し乾燥、真空乾燥などで、この得られるポリマーから溶媒を除去してもよい。

【0092】本発明のエラストマー類は、この得られるポリマーの頭と尾の両方に官能基を有するポリマー類を多数含んでいる。上記コンパンド化により、低下したヒステリシスを示す製品(これは、上昇した反発弾性および低下した転がり抵抗を示すと共に、機械応力を受けたとき低い熱蓄積を示す製品を意味している)が生じ得る。

【0093】以下に例示するように、本発明の開始剤を用いて生じさせたポリマー類は、比較的狭い範囲の分子量を有するように再現可能様式で生じさせることが可能であり、その結果として、約20,000から約250,000の分子量範囲を有する、本質的に一定した再現性を示すポリマー類を製造することが可能であることを見出した。

【0094】本発明のポリマー類を、単独か或は他のエラストマー類との組み合わせで用いて、製品、例えばタイヤトレッドストック、サイドウォールストックまたは他のタイヤ成分ストックコンパンドを製造することができる。加硫性エラストマーまたはゴム組成物から少なくとも1種の上記成分を製造する。例えば、本発明に従うポリマー類は、天然ゴム、合成ゴムおよびそれらのブレンド物を含む通常に用いられている如何なるトレッドストックゴムとブレンドされてもよい。上記ゴム類は本分野の技術者によく知られており、そしてこれらには合成ポリイソプレンゴム、スチレン/ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエン、ブチルゴム、ネオプレン、エチレン/プロピレンゴム、エチレン/プロピレン/ジエンゴム(EPM)、アクリロニトリル/ブタジエンゴム(NBR)、シリコンゴム、フルオロエラストマー類、エチレンアクリル系ゴム、エチレン酢酸ビニルコポリマー(EVA)、エビクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、水添ニトリルゴム、テトラフルオロエチレン/プロピレンゴムなどが含まれる。本発明のポリマー類を通常のゴムとブレンドする場合、これらの量は、幅広く変化させることが可能であり、例えば10から99重量%である。

【0095】これらのポリマー類を、ゴム100部当たり約5から約100重量部（phr）の範囲の量のカーボンブラックと一緒にコンパンド化してもよく、約5から約80phrが好適であり、約40から約70phrがより好適である。これらのカーボンブラックには、通常入手可能な市販カーボンブラックのいずれもが含まれるが、少なくとも $20\text{m}^2/\text{g}$ 、より好適には少なくとも $35\text{m}^2/\text{g}$ から $200\text{m}^2/\text{g}$ またはそれ以上の表面積（EMSA）を有するものが好適である。本出願中で用いる表面積値は、臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB）技術を用いたASTM試験D-1765で測定した値である。有益なカーボンブラックの中には、ファーンズブラック、チャンネルブラックおよびランプブラックがある。より詳細には、これらのカーボンブラックの例には、超摩耗ファーンズ（SAF）ブラック、高摩耗ファーンズ（HAF）ブラック、高速押出しファーンズ（FEF）ブラック、微細ファーンズ（FF）ブラック、中超摩耗ファーンズ（ISAF）ブラック、半補強用ファーンズ（SRF）ブラック、中加工用チャンネルブラック、硬質加工用チャンネルブラックおよび導電性チャンネルブラックが含まれる。用いられ得る他のカーボンブラックにはアセチレンブラックが含まれる。上記ブラックの2種以上の混合物が、本発明のカーボンブラック製品を製造する目的で用いられ得る。利用できるカーボンブラックの表面積に関する典型的な値を下記の表Iに要約する。

【0096】表I  
カーボンブラック

ASTM表示	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
(D-1765-82a)	(D-3765)
N-110	126
N-220	111
N-339	95
N-330	83
N-550	42
N-660	35

本発明のゴムコンパウンドの製造で用いられるカーボンブラックは、ペレット化した形態か、或はペレット化していない凝集塊であってもよい。好適には、より均一に混合するためには、ペレット化していないカーボンブラックが好ましい。約0.5から約4phrの公知加硫剤を用いた通常の様式で、これらの補強ゴムコンパンドの硬化を行うことができる。例えば、硫黄またはパーオキサイドを基とした硬化系を用いることができる。適切な加硫剤の一般的開示に関しては、Kirk-Othmer著「化学技術の百科事典」（Encyclopedia of Chemical Technology）第3版、Wiley Interscience、N.Y. 1982、20巻、365-468頁、特に390-402頁の「加硫剤および補助材料」を参照することができる。加硫剤は単独か或は組み合わせで用いられ得る。

【0097】本発明の加硫性エラストマーまたはゴム組成物は、標準的ゴム混合装置と操作および通常量の上記添加剤を用い、本発明のポリマー類とカーボンブラックおよび他の通常のゴム添加剤、例えば充填材、可塑剤、抗酸化剤、硬化剤などと一緒にコンパンド化もしくは混合することによって製造され得る。

#### 【0098】

【一般実験】本発明に従う開始剤およびエラストマー類の製造および特性を示す目的で、数多くの上記開始剤およびエラストマー類を製造した。ヘキサン中のスチレンとブタジエンモノマー類の溶液を製造し、そして上述した開始剤を用いてそれらの重合を行った。本発明の有効性を更に示す目的で、溶解しないリチウムピロリジドが含まれている不均一混合物を開始剤として用いて同様なモノマー溶液を数多く重合させることで、比較対照実施例を与える。これらの溶解しないリチウムピロリジド類を以下の明細書の中で最初に考察し、続いて本発明に従って製造した開始剤およびエラストマー類の例を考察する。上述したように、重合を実施する目的で本技術分野で知られている種々の技術を本発明の範囲から逸脱することなく用いることができる。

#### 【0099】

##### 【実施例】

##### I. 溶解しないリチウムピロリジド開始

以下の明細書に例示する本発明に従って製造する開始剤およびエラストマー類と比較する目的で、下記の実施例を含める。

#### 【0100】実験番号1

##### 開始剤の製造

乾燥させて窒素パージした小さいボトルの中に、ヘキサン中0.5Mのピロリジン溶液の20mL（10ミリ当量または「meq」）を、ヘキサン中1.65Mのn-ブチルリチウム溶液の6.36mL（10.5meq）で処理した。このボトルに、ゴム製ライナーが備わっている穴開きクラウンシールを取り付けた。その得られる不均一な混合物を室温で16時間穏やかに攪拌した後、この生成物を排出させて開始剤として用いた。これらのサンプルを排出させる前とその間この混合物を激しく振とうした。

#### 【0101】重合

上記様式で製造した開始剤混合物を、シリンジで、上と同様なシールを取り付けた2個の小さいボトルの各々に移した。これらのボトル各々の中にブタジエン/スチレンの75/25重量%モノマーブレンド物を加えて、その重量%がヘキサン中25重量%になりそしてモノマー100g当たりのリチウムが1.0meqのレベルになるようにした。このボトルの中にまた、リチウム1モル当たり0.6モルのN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）を入れた。これらの混合物を50℃で2.5時間攪拌した。その反応が生じる

結果として、モノマーの約100%がポリマーに変化した。

【0102】次に、1.5ミリリットル (mL) のイソプロピルアルコール (i-PrOH) を注入することによって1番目のボトルに入っているセメント状物 (実施例1) をクエンチし、そして2番目のボトルの中に入っているセメント状物 (実施例2) に関しては、リチウム1モル当たり1.15モルの4-(N,N-ジエチルアミノ) ベンズアルデヒドを用いて更に50℃で90分間処理した。1.5mLのi-PrOHを用いて実施例2\*10

\*のセメント状物をクエンチした。

【0103】実施例1および実施例2で得られるセメント状物の両方を抗酸化剤、即ちヘキサンの中に2.0重量%のジブチルパラクレゾール (DBPC) と0.7重量%のUOP-88 (Universal Oil Products Co. から入手可能) が入っている混合物の2mLで処理した。次に、これらのセメント状物をi-PrOH内で凝固させて、ドラム乾燥を行った。その得られるポリマー類を分析し、そしてそれらの特徴を以下の表IIに報告する。

【0104】

表II

実施例1および2で得られるポリマー類の分析

	実施例1	実施例2
HNMR	24%のスチレン (0%のブロックスチレン)	24.8%のスチレン (0%のブロックスチレン)
1,2結合として ブタジエン部分の%	51.9%	49.4%
GPC (THF溶媒)		
Mn	136365	136697
Mw/Mn	1.35	1.40
Tg <sup>a</sup>	-36.5℃	-38.8℃

a) ガラス転移温度 (開始時)

※および2のポリマー類のコンパンド化を行った。

以下の表IIIに報告するゴム試験法を用いて実施例1※ 【0105】

表III

コンパンド化方法

材料	混合順	ゴム百部当たりの部
ポリマー	1	100
ナフテン系オイル	2	10
カーボンブラック、N-351	3	55
ZnO	4	3
抗酸化剤	5	1
ワックスブレンド	6	2
全マスターバッチ:		171
ステアリン酸		2
硫黄		1.5
促進剤		1
最終全量:		175.5

これらのコンパンド化したポリマー類を、次に、1.5インチx4インチx0.040インチの引張り用ブラークを用いる場合300度F (149℃) で45分間、そしてDynastatボタン状物を用いる場合300度F (14★

★9℃) で50分間硬化させた。次に行う物性試験の結果を表IVに報告する。

【0106】

表IV

実施例1および2のコンパンド化ポリマー類の物性試験

実施例 番号	ML/4/212 (gum)	結合したゴム (cpd)	1Hz Dynastat tan δ (50℃)	環応力歪み (psi) (室温)
1	32	81	0.110	M300 2169 T.S. 2836 %Eb 419
2	33	84	0.107	2177 2327 359

表IVに報告した試験結果は、実施例1のコンパンド化したポリマーは、典型的なアルキルリチウム開始剤を用

いて製造したこの分子量を有する未改質ポリマーに関して期待される値よりも約30%低いtan δ値を有するこ

21

とを示している。しかしながら、実施例 2 のポリマーは、 $\tan \delta$  を下げるに有効性を示すことが知られている薬剤でその尾を追加的に処理したにも拘らず、それ以上の有意な  $\tan \delta$  低下を示していない。この追加的効果が得られないことはまた、結合したゴムに関する結果でも示されており、ここでは、実施例 2 に関する結果と実施例 1 の結果とは有意に異なっていなかった。

【0107】このような様式で製造したポリマーセメント状物は、いくらか幅広い分子量分布を示すことに加えてまた、鎖末端官能化剤と有意な反応を生じるに有意な生きている C—Li 鎖末端を重合後有していないと結論付けられた。従って、このような方法は、最適な特性を示すポリマー類を合成するにあって高度には望ましいものでなかった。

#### 【0108】実験番号 2

##### 開始剤の製造

2 番目の溶解しない開始剤を製造した。予め乾燥させて条件付けた奇麗な攪拌している 1 ガロンのステンレス鋼製反応槽を窒素パージして、これに、1. 22 ポンドの無水ヘキサンと、ヘキサン中 0. 77 M のピロリジン溶液の 5. 4 mL (4. 16 meq) を入れた。これを、ヘキサン中 1. 58 M の n-ブチルリチウム溶液の 2. 69 mL (4. 25 meq) で処理し、室温で一晩攪拌した。この得られる不均一な混合物をインサイチューで次の重合で用いた。

#### 【0109】重合

上記開始剤混合物が入っている反応槽に、34 重量%のスチレンとヘキサンとのブレンド物を 0. 76 ポンド、1. 28 ミリモルの TMEDA、およびヘキサン中 25. 5 重量%の 1, 3-ブタジエンブレンド物を 3. 06 ポンド仕込んだ。この反応槽を 46℃ に加熱し、この温度で 3 時間管理した。

【0110】このようにして製造したポリマーセメント状物の一部を、ニードルで、上の実施例 1 と同様にシールした 3 個の小さいボトルの中に移した。このセメント状物の残りを窒素パージ下で大きなガラス製容器の中に集めた。この大型容器の中に入っているセメント状物 (実施例 3) に 1. 5 mL のイソプロピルアルコール (i-PrOH) を注入することによってこれをクエンチし、一方、小さいボトルの中に入っているセメント状物 (実施例 4) に関しては、リチウム 1 モル当たり 1.

22

25 モルの 1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン (1, 3-DMI) を用いて更に 50℃ で 2 時間処理した。次に、1. 5 mL の i-PrOH を用いて実施例 4 のセメント状物をクエンチし、そして両方のセメント状物の一部を、抗酸化剤 (ヘキサン中に DBPC が 2. 0 重量%入っている混合物の 2 mL) で処理した。これらのボトルの内容物を一緒にし、そして実施例 3 および 4 両方を個別に i-PrOH 内で凝固させて、ドラム乾燥を行った。適切な特徴付けを実施し、そしてそれら結果を以下の表 V に要約する。

#### 【0111】実験番号 3

実験番号 2 と同じ反応槽を用いると共に、実施例 3 および 4 と同じ量の試薬、反応時間および温度を用いて繰り返し実験を行った。その得られるセメント状物を、本明細書の上の表 I I I の試験法でコンパンド化し、以下に実施例 5 として報告する。実施例 5 の一部をリチウム 1 当量当たり 1 当量の SnCl<sub>4</sub> と反応させることによって末端連結させることにより、実施例 6 を製造した。一晚ではなく 3 日間その反応槽内でこの開始剤を生じさせる以外は実施例 5 と同様にしてまたセメント状物を製造した。また、この得られるポリマーを本明細書の上の表 V I の試験法でコンパンド化し、本明細書の中に実施例 7 として報告する。実施例 7 の一部をリチウム 1 モル当たり 1. 25 モルの 4- (N, N-ジメチルアミノ) -ベンジリデンブチルアニリンで処理することにより、実施例 8 を製造した。実施例 7 および 8 を製造する実験で重合用試薬を添加する順は下記の通りであった：(1) TMEDA、(2) ブタジエンブレンド物、(3) スチレンブレンド物。これらのポリマー生成物を実施例 3 および 4 に記述したのと同様に処理した。これらの特徴付けおよびコンパンド化評価に関する結果を以下の表 V に示す。

【0112】これらの生成物ポリマー類を、1. 5 インチ x 4 インチ x 0. 040 インチの引張り用プラークを用いる場合 165℃ で 20 分間、そして Dynastat ボタン状物を用いる場合 165℃ で 25 分間硬化させた。以下の表 V に実施例 5 から 8 の特徴付けおよびコンパンド化特性を挙げる。

#### 【0113】

##### 【表 1】

表 V

## 実施例 3-8 の特徴付けおよびコンパンド化物性の要約

実施例番号	5	6	3	4	7	8	3,4,7,8 対照*
NMR ビニル % <sup>a</sup>	52.9	52.9	70.0	70.0	63.6	63.6	約 40
スチレン %	22.4	22.4	22.0	22.0	26.6	26.6	約 20
DSC T <sub>g</sub> , °C <sup>c</sup>	-42	-42	-24	-24	-24	-24	約 -40
GPC (THF)							
M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	95.8	221	254	228	201	197	約 200
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.1	2.2	2.5	2.3	1.4	1.2	約 2-4
カップリング	--	78%	--	--	--	--	--
MLJ/4/100°C							
生	8	67	108	109	77	72	約 140
コンパンド	34	71	94	101	72	75	74
試験方法							
表番号	III	III	VI	VI	VI	VI	VI
応力-歪み M300°	2116	2780	1361	1547	1520	1556	1276
応力-歪み、T B <sup>*</sup>	3115	2728	2373	2667	2649	2631	3551
23°C % EB <sup>f</sup>	455	344	503	497	507	491	653
結合ゴム % <sup>*</sup>	21	37	34	40	27	37	32
DYNASTAT 1 HZ,							
tan δ 50°C	0.144	0.078	0.156	0.138	0.162	0.143	0.186
tan δ 23°C	0.167	0.109	0.180	0.219	0.231	0.219	0.227

- a) 表 V I の組成における実施例 3、4、7、8 と比較した時の未改質 SBR ブレンド物の実験  
b) 1, 2-結合としてのブタジエン含有量のモル %  
c) T<sub>g</sub> の開始  
d) 平均環応力-歪み、300%モジュラス、psi  
e) 平均環応力-歪み、引張りモジュラス、psi  
f) 平均破壊伸びパーセント  
g) 攪拌なしに室温で 2 日後トルエンに不溶であることが見いだされた、カーボンブラックを充填したコンパンド内のゴム含有量の重量 %。

【0114】

表 V I

## 中油コンパンド化用組成

材料	混合順	ゴム百部当たりの部
ポリマー	1	100
カーボンブラック、145-155°C	2	54      マスターバッチ
ZnO	3	3      60 RPM
ステアリン酸	4	2
抗酸化剤加工助剤	5	4.25
芳香族油	6	27.6
全マスターバッチ:		190.85
硫黄		2.25      最終
促進剤ブレンド物		2.15      77-93°C、40 RPM
最終全量:		195.25

表 V の結果は、N-リチオピロリジド開始剤を用いた重 50 合は欠点を有していることを示している。実験 3、5 お

よび7で仕込んだ開始剤／モノマー類は同じ（モノマー100g当たり1.0meqのリチウム）であるが、その生成物の分子量は96,000から254,000に変化しており、これは、その開始剤が高度に変化し易いことの証拠である。生成物の分子量が高いことは、成長反応に比較して開始反応が遅いことの証拠であり、これは恐らくは、この系が不均一な性質を有していることによるものであろう。実施例5は、50℃において、同様なミクロ構造および分子量を有する未改質ポリマーよりも約31%低い $\tan \delta$ 低下を示していた。実施例5の生きたセメント状物をSnCl<sub>4</sub>で末端連結させる結果として得られた実施例6の結果は、同じベース（カップリングしていない）分子量の未改質ポリマーのその約40%に及ぶさらなる $\tan \delta$ の低下であった。カーボンブラックとの相互作用度合を表す指示となる結合ゴム含有量は、評価できる程上昇していたが、GPCの結果、末端連結したのはこのポリマー鎖の78%であることが示されており、これは、「生きている」鎖末端のかかなりの部分がまだ連結で利用され得ることの示唆を与えている。

【0115】実施例3、4および7、8は、表IIIの低油試験方法の組成では加工するのが不可能な程高い分子量を有するポリマーを生じたことで、加工を良好にする目的でゴム100部当たり27部の油を含めた表VIの試験法に従う調査を行った。表Vの評価結果は、これらのポリマー類が示す $\tan \delta$ は低下しているが、未改質SBRエラストマー類に比較した低下が13-16%であることは、実施例5および6が示すそれに比較すると小さいことを示している。SnCl<sub>4</sub>で末端連結させる試みを行ったとき粘度変化がほとんど生じないことは、重合後、これらのポリマー類の中には活性を示すC-Liがその鎖末端にほとんど残存していないことを示している。これらのSnCl<sub>4</sub>で処理したポリマー類（実施例4および8）が示す $\tan \delta$ は、未改質サンプルが示すその約75%であった。

【0116】要約として、本明細書の上に記述した如くN-リチオピロリジドを用いて開始させた重合の結果は、その生成物の性質および組成の両方並びにそれらが示す他の特徴に関して非常に変わり易いものであった。

【0117】II. 可溶化した開始剤を用いた重合  
実験番号4

#### 開始剤の製造

窒素下の乾燥させた1ガロンのステンレス鋼製反応槽に、1.22ポンドのヘキサン、そして次に、ヘキサン中0.77Mのピロリジンを5.4mL（4.16meq）、続いてヘキサン中1.58Mのn-ブチルリチウムを2.7mL（4.27meq）仕込んだ。この混合物を90度F（32℃）で一晩攪拌した。次に、この反応槽にヘキサン溶液中25.4重量%の1,3-ブタジエンを90g（423ミリモルのブタジエン）仕込み、

そしてこの混合物を110-120度F（43から49℃）で1時間加熱した。これによって有効に、平均で1,3-ブタジエンを約100部含んでいるピロリジン部分上にSOL基が位置する。

#### 【0118】重合

次に、この反応槽に、TMEDAが1.06ミリモル入っているヘキサン中33重量%のスチレンを0.76ポンド、そして続いて直ちに25.4重量%のブタジエン／ヘキサンプレンド物を2.89ポンド仕込んだ。これにより、モノマー100g当たり1.0meqのリチウムから成るモノマー対開始剤仕込み比が得られる（1.0meq Li phgm）。この重合を120度F（49℃）で2時間継続し、そして上の実施例の中に記述したのと同様に、12ゲージのステンレス鋼製ニードルを用いてその生きているセメント状物を小型の飲料水用ボトル4個の中に集め、装備した後、パージした。

【0119】これらのボトルの2つの中に入っているセメント状物（実施例9）に1.5mLのi-PrOHを注入することによってこれをクエンチし、一方、他の2つのボトルの中に入っているセメント状物（実施例10）に関しては、リチウム1モル当たり1.2モルの塩化トリブチル錫を用いて更に50℃で2時間処理した。次に、1.5mLのi-PrOHを用いて実施例10のセメント状物をクエンチし、そして両方のセメント状物の一部を、上の実験IIIと同じ抗酸化剤で処理した。実施例9および10両方を個別にi-PrOH内で凝固させて、ドラム乾燥を行った。適切な特徴付けを実施し、そしてそれらの結果を以下の表VIIに要約する。

#### 【0120】実験番号5

##### 開始剤の製造

窒素下、ヘキサン中25.1meqのピロリジンと25.1meqのn-ブチルリチウムの混合物を室温で週末を通して攪拌した。これをヘキサン中50.2meqのTHFで処理し、そしてこの得られる混合物を用いて重合を開始させた。

#### 【0121】重合

窒素雰囲気下の乾燥させた5ガロンのステンレス鋼製反応槽に、8.53ポンドのヘキサン、ヘキサン中33重量%のスチレンを3.17ポンド、8.78ミリモルのTMEDA、そして続いて直ちに25.4重量%のブタジエン／ヘキサンプレンド物を17.89ポンド仕込んだ後、リチウムを25.1meq含んでいる上で製造した開始剤を仕込んだ。この重合を110-120度F（43から49℃）で2.25時間行い、そして上の実施例の中に記述したのと同様に、12ゲージのステンレス鋼製ニードルを用いてその生きているセメント状物を小型の飲料水用ボトル5個の中に集め、装備した後、パージし、そして1/2インチのパイプを通して、窒素パージ下で乾燥させてパージした大型容器2個の中に集めた。

27

【0122】これらの大型容器の中に入っているセメント状物（実施例11）に  $i\text{-PrOH}$  を注入することによってこれをクエンチし、一方、上記ボトルの中に入っているセメント状物（実施例12）に関しては、最初にリチウム1モル当たり0.3当量の四塩化錫を用いて更に50℃で0.5時間処理した後リチウム1モル当たり0.84モルの1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン（1,3-DMI）を用いて50℃で2時間処理した。その反応槽の中に残存しているセメント状物（実施例13）を、リチウム1当量当たり0.8当量の  $\text{SnCl}_4$  を用いて50℃で約2時間処理した。上の実施例9および10に記述したのと同様にしてこれらのポリマー生成物の処理を行った。それらの特徴付けおよびコンパンド化評価を行った結果を以下の表VIIに示す。

#### 【0123】実験番号6

##### 開始剤の製造

実施例11、12および13で用いたのと同じ開始剤の一部を個別に取って置き、その2日後下記の如く使用したが、その推定濃度は0.6 meq/mLであった。

#### 【0124】重合

28

実施例11-13のベースセメント状物を重合させる目的で用いた操作を繰り返した。上の実施例の中に記述したのと同様にして、12ゲージのステンレス鋼製ニードルを用いてその生きている生成セメント状物を小型の飲料水用ボトル5個の中に集め、装備した後、パージし、そして1/2インチのパイプを通して、窒素パージ下で乾燥させてパージした大型容器2個の中に集めた。

【0125】これらの大型容器の中に入っているセメント状物（実施例14）に  $i\text{-PrOH}$  を注入することによってこれをクエンチし、一方、上記ボトルの中に入っているセメント状物（実施例15）に関しては、最初にリチウム1モル当たり0.3当量の四塩化錫を用いて更に50℃で0.5時間処理した後リチウム1モル当たり0.85モルの1,3-DMIを用いて50℃で2時間処理した。実施例9および10に記述したのと同様にしてこれらのポリマー生成物の処理を行い、それらの特徴付けおよびコンパンド化評価を行った結果を以下の表VIIに示す。

#### 【0126】

20 【表2】

表 V I I

実施例 9-15 の特徴付けおよびコンパンド化物性の要約

実施例番号	9	10	11	12	13	14	15
NMR ビニル % <sup>a</sup>	42.7	42.7	53.3	53.3	53.3	50.1	50.1
スチレン %	19.4	19.4	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
DSC T <sub>g</sub> , °C <sup>c</sup>	-45	-45	-38	-38	-38	-43	-43
GPC (THF)							
M <sub>n</sub> × 10 <sup>-5</sup>	1.45	1.44	1.30	2.42	2.45	1.13	2.09
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.15	1.17	1.14	1.79	2.09	1.15	1.94
カップリング	—	—	—	53%	64%	—	54%
ML/4/100°C							
生	24	24	29	78	94	19	76
コンパンド	70	90	82	103	114	76	107
試験方法							
表番号	III	III	III	III	III	III	III
応力-歪み M300 <sup>a</sup>	2125	2514	2177	2374	2903	2903	2706
応力-歪み、T B <sup>a</sup>	2832	3275	2982	2956	3445	3418	3451
23°C % EB <sup>c</sup>	419	409	431	403	387	395	409
結合ゴム % <sup>f</sup>	28.4	49.5	31.3	42.0	42.3	—g	—g
DYNASTAT I HZ,							
tan δ +50°C	0.079	0.056	0.080	0.076	0.078	0.129	0.103
tan δ -20°C	0.374	0.389	0.675	0.684	0.431	0.541	0.563

a) 1, 2-結合としてのブタジエン含有量のモル%

b) T<sub>g</sub> の開始

c) 平均環応力-歪み、300%モジュラス、psi

d) 平均環応力-歪み、引張りモジュラス、psi

e) 平均破壊伸びパーセント

f) 攪拌なしに室温で2日後トルエンに不溶であることが見いだされた、カーボンブラックを充填したコンパンド内のゴム含有量の重量%

g) 試験せず。

## 【0127】 実験番号 7

## 開始剤の製造

窒素雰囲気下室温で一晩、ヘキサン中 28.6 meq のピロリジン、57.2 ミリモルの THF および 29.15 meq の n-ブチルリチウムから成る混合物を攪拌した。その得られる混合物の一定分量 (1 mL 当たり約 0.56 ミリ当量 (meq)) を用いて重合を開始させた。

【0128】 5 ガロンのステンレス鋼製反応槽に、その後、ヘキサンを 6.42 ポンド、上記 0.56 M 開始剤を 28.6 モル当量、そして 24.2 重量%のブタジエンとヘキサンのブレンド物を 1.25 ポンド仕込み、そしてこの混合物を 100 度 F (35°C) で 1 時間加熱した。

## 【0129】 重合

次に、この反応槽に、ヘキサン中 34 重量%のスチレンを 3.53 ポンド、TMEDA を 9.7 ミリモル、そし

て上記ブタジエン/ヘキサンのブレンド物を 17.85 ポンド仕込んだ。これにより、モノマー対開始剤の仕込み比が 1.05 meq Li phgm になり、そしてモノマー比は、約 20 重量%のスチレン/80 重量%のブタジエンである。この重合を 110-115 度 F (43 から 46°C) で 1.75 時間行った。最後に、この反応槽に上記ブタジエン/ヘキサンのブレンド物を 0.3 ポンド仕込み、そして直ちにこのセメント状物のサンプル 4.1 ポンドを大型容器の中に集めて、i-PrOH を加えることによってこれをクエンチした (実施例 16)。その反応槽の中に残存している内容物に関しては、1.0 N の SnCl<sub>4</sub> を 22.2 mL 用いて 100 から 110 度 F (43 から 46°C) で 1.5 時間処理し、そしてこのセメント状物を窒素パージ下、i-PrOH が少量入っている 5 ガロン缶の中に落下させた (実施例 17)。

【0130】 実施例 16 および 17 で得られるセメント状物を、直ぐ上の実験と同様に抗酸化剤で処理し、そし



31

て両方のサンプルをi-PrOH内で凝固させた後、ドラム乾燥を行った。適切な特徴付けを行って、その結果を以下の表VIIに要約する。

#### 【0131】実験番号8

##### 開始剤の製造

窒素下室温で一晩、ヘキサン中88.8 meqのピロリジン、177.8ミリモルのTHFおよび89.8 meqのn-ブチルリチウムから成る混合物を撹拌した。その得られる混合物の一定分量(1 mL当たり約0.57 meq)を用いて重合を開始させた。

【0132】5ガロンのステンレス鋼製反応槽に、その後、ヘキサンを6.55ポンド、上記0.57M開始剤を47.1 mL(26.7 meq)、そしてヘキサン中24.2重量%のブタジエンブレンド物を1.0ポンド仕込み、そしてこの混合物を100度F(38℃)で30分間加熱した。

#### 【0133】重合

次に、この反応槽に、ヘキサン中34重量%のスチレンを4.41ポンド、TMEDAを9.08ミリモル、そして上記ブタジエン/ヘキサンプレンド物を17.1ポ\*20

32

\*ンド仕込んだ。これにより、モノマー対開始剤の仕込み比が0.98 meq Li phgmになり、そしてモノマー比は、約25重量%のスチレン/75重量%のブタジエンである。この重合を110-115度F(43から46℃)で2.3時間行った。最後に、この反応槽に上記ブタジエン/ヘキサンプレンド物を0.5ポンド仕込み、そして直ちにこのセメント状物のサンプル3.5ポンドを大型容器の中に集めて、i-PrOHを加えることによってこれをクエンチした(実施例18)。その反応槽の中に残存している内容物に関しては、1.0NのSnCl<sub>4</sub>を21.0 mL用いて115度F(46℃)で撹拌することによって処理した。反応後、このセメント状物を窒素パージ下、i-PrOHが少量入っている5ガロン缶の中に落下させた(実施例19)。直ぐ上の実施例と同様にこれらのセメント状物を抗酸化剤で処理し、そして実施例18および19で得られるセメント状物の両方を個別にi-PrOH内で凝固させた後、ドラム乾燥を行った。適切な特徴付けを行って、その結果を以下の表VIIに要約する。

#### 【0134】

表VII

実施例16-19の特徴付けおよびコンパンド化物性の要約

実施例番号	16	17	18	19
NMR ビニル% <sup>b</sup>	42.7	43.1	43.4	43.4
スチレン%	20.4	20.1	24.9	24.9
DSC T <sub>g</sub> (°C) <sup>c</sup>	-47	-46	-45	-45
GPC (THF)				
M <sub>n</sub> × 10 <sup>-5</sup>	1.00	2.41	1.22	—
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.10	1.48	1.26	—
カップリング	—	86%	—	69%
ML/4/100℃				
生	7	82	20	113
コンパンド	47	94	61	98
試験方法				
表番号	III	III	III	III
応力-歪みM300°	2165	2525	2643	2903
応力-歪み、TB <sup>d</sup>	3167	3452	3283	3714
23℃%EB <sup>e</sup>	447	423	405	409
Dynastat 1 HZ				
tan δ +50℃	0.100	0.079	0.098	0.092
tan δ -20℃	0.289	0.312	0.495	0.548

a) 1, 2-結合としてのブタジエン含有量のモル%

b) T<sub>g</sub>の開始

c) 環応力-歪み、300%モジュラス、psi

d) 環応力-歪み、引張りモジュラス、psi

e) 破壊伸びパーセント

これらの生成物であるポリマー類を、表VIIに示す試験方法に指示した如くコンパンド化して試験し、そして上述した如く硬化させた。表VIIに、実施例9-15で得られるポリマー類が示す特徴および特性を挙げる。

表VIIに、実施例16-19が示す特徴とコンパンド化特性を挙げる。

【0135】表VIIおよびVIIの結果は、本発明に従う開始剤を用いて重合させることで得られる利点と所望結果を示している。表Vの結果と対照的に、実施例9-19は、これらの開始剤を用いるとジエン重合が一貫性を示すことを実証している。即ち、これらの重合に関する分子量は比較的高い再現性と予測性を示すと共に、狭い分子量分布を与え、そしてそのポリマーセメン

ト状物は、さらなる反応を行うにとってより良好な生きているC-Li鎖の生存度を示している。実施例10、12、13および17の、ジキャップした(dicapped)ポリマー類は、例外的に低いヒステリシスを示し、同じベースの分子量を有する比較の未改質ポリマー類で期待される値の約40%から50%である。

【0136】実施例6、10、12、13、17および19はまた、N-Li開始剤と、錫化合物、例えば $R_3SnCl$ または $SnCl_4$ を用いた末端連結または停止との有利な組み合わせを表している。

【0137】比較実施例1-8に記述した如きリチウムピロリジドを用いて非環状アルカン溶媒中で開始させた重合の結果は、その生成物が示す性質および組成と共にそれらが示すヒステリシス挙動の両方に関して、高度に変わり易かった。しかしながら、上に例示するように、当量に近い量で極性リガンドを用いるか或はモノマーを伸長させてN-リチオ炭化水素アミドとして調合を行うと、良好な分子量制御および狭い分子量分布で再現性のある重合が生じると共に、生きているC-Li末端を更に反応させるに良好な保存が達成される。

#### 【0138】実験番号9

##### $C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$ 開始剤を用いたポリマー製造 $C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$ 開始剤の製造

ドデカメチレンイミン(「DDMI」)を水素化カルシウムから真空蒸留し、そして乾燥させて窒素パージしたボトルに窒素下で移した。ヘキサン中0.4MのDDMI溶液の10mLをヘキサン中4.0MのTHF溶液の2mLで処理した後、穏やかに渦巻き攪拌しながら、ヘキサン中1.7Mのn-ブチルリチウム溶液の2.35mLをゆっくりと加えることによって、DDMIのN-リチオ塩を製造した。渦巻き攪拌を室温で一晩継続した。その得られる0.28M溶液は透明な淡黄色であった。もしn-ブチルリチウムを急速添加してこのDDMIを処理するか、或は少なくとも約2当量のTHF存在なしに処理すると、直ちに曇りおよび/または沈澱が生じた。この $C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$ 溶液は室温で少なくとも数日間安定であった。シリンジを用いてサンプルをそれから取り出して、重合の開始で用いた。

##### 【0139】 $C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$ または n-BuLi を用いたブタジエンとスチレンの重合

ヘキサン中80重量%/20重量%のブタジエンとスチレンのブレンド物が入っている密封したボトルに、モノマー100g当たり1.0meqのLiレベルになるように、上記開始剤の0.28M溶液を加えた後、N, N, N', N'-テトラメチレンジアミン(「TMEDA」)を0.45 TMEDA/Li (モル/モル)に

なるように加えた。これらの混合物を50℃で2.5時間攪拌すると、約90-100%がポリマーに変化した。実際的には、これらの反応時間と温度は、使用する反応容器、攪拌の種類などが変化するのと全く同様に、かなり変化する。次に、1mLのi-PrOHを注入することによって、その処理したセメント状物をクエンチし、抗酸化剤(ヘキサン中にDBPCが1.6重量%入っている混合物の3mL)で処理し、i-PrOH内で凝固させ、室温で空気乾燥を行った後、ドラム乾燥を行った。適切な特徴付けを行った。特徴を表IXに要約する。表IXにはまた、DDMIまたはTHFなしに同じ様式でn-ブチルリチウムを用いて製造したポリマー類のデータも含めた。本発明の開始剤組成物を存在させない時得られるヒステリシス挙動の種類を示す目的で、比較としてこれらを製造した。その相対的なヒステリシス挙動は、官能化していないポリマー類のそれに典型的である。

##### 【0140】ブタジエンとスチレンの重合、および $SnCl_4$ を用いた末端連結

20 重合を50℃で1.5時間行った後の重合混合物を、その仕込んだLi 1当量当たり0.8当量の $SnCl_4$ で処理する以外は正確に上記操作に従った。上と同じ様式でこれらの生成物を処理し、そしてその特徴もまた表IXに要約する。

##### 【0141】コンパンド化特性の評価

表Iに示す試験方法に指示したのと同様に、これらの生成物であるポリマー類をコンパンド化して試験し、そして165℃で20分間硬化させた。物性試験結果を表Xに要約する。加うるに、実施例20および21の未硬化の、最終コンパンド化を行ったストックが示す炭素結合ゴム含有量は、それぞれ33%および49%であった。これは、これらの場合、未改質ゴム(これが示す炭素結合ゴムは典型的に23%未満である)およびブチルリチウム開始Sn連成ゴム(これが示す炭素結合ゴムは典型的に35%未満である)に比較して、そのポリマーとカーボンブラックとの間の相互作用が増強されていることを示している。この試験の結果は、本ポリマー類が低下したヒステリシスを示すことの良好な証拠を与えている。このDynstat  $\tan \delta$  (50℃) = 0.091-0.094は、このミクロ構造と分子量を有する未改質ポリマーで期待される値、例えば典型的なアルキルリチウム開始剤を用いて製造した時期待される値よりも約50%低い。

##### 【0142】

##### 【表3】

表 1 X

 $C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$  開始剤から得られるポリマー類が示す特徴

実施例番号	条 件	T <sub>g</sub> (°C)	延伸%	1, 2%	ML/4	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	達成%
20	$C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$ 50°C	-31.4	20.9	56.2	26.2	127724	1.25	(6% HMW)
21	$C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$ 50°C - SnCl <sub>4</sub> -連成	-34.4	21.0	53.7	86.1	215628	1.71	74
22	n-BuLi のみ、50°C	-39.9	20.8	49.1	5.8	89631	1.17	—
23	n-BuLi のみ、50°C SnCl <sub>4</sub> -連成	-38.2	20.6	50.2	65.9	217335	1.51	82

【0143】

【表4】

表 X

 $C_{12}H_{24}NLi \cdot 2THF$  開始剤を用いて製造したポリマー類のコンパンド化評価

実施例 番号	引張り強度 (psi)	破壊伸び (%)	ML/4-Cpd	分散指数 (%)	結 合 ゴ ム (%)	1 Hz Dynastat tan δ (50°C)
20	3306	441	74	91	33.0	0.091
21	3673	426	104	92	48.9	0.094
22	2375	427	30	96	9.2	0.186
23	3024	449	66	97	12.6	0.120

【0144】本発明に従う開始剤を製造するに好適な方法をここに記述する。テフロンまたはガラス被覆磁気攪拌棒が入っている容器、例えば小型ボトルを乾燥し、密封した後、窒素パージする。シリンジを用いて下記を攪拌しながら加える。

【0145】1. 炭化水素溶媒中30ミリモルの無水2°アミンおよび  
2. 炭化水素溶媒中60ミリモルの無水極性可溶化剤。

【0146】3. 背圧に対する注意を払いながらシリンジを用いて一度に、炭化水素溶媒中30.1ミリモルのアルキルリチウムを攪拌しながら加える（このアルキルリチウムをあまり速く加えると、より大きな環を有するアミド類は沈澱を生じる傾向を示す可能性がある）。

【0147】この溶液を加熱して直ちに圧力をかけるが、この溶液は直ぐに冷えて元に戻り始める。試薬を多量に製造する場合、例えば大型ボトルに関しては250-300ミリモルか或は反応槽に関しては0.5-1.5モルの量で試薬を製造する場合、チルド水または冷水冷却を用いてそのピーク温度を約38°C以下に保持する

とき最良の結果が得られる。通常の操作を用い、使用に先立ってその混合物を室温で一晩攪拌した。しかしながら、この反応は本質的に数分以内に完結する。この混合物は、有意な沈澱を生じることなく透明な麦藁黄色であるべきである。軽いか中程度の濁りまたは曇りは活性に影響を与えないと思われる。無水条件が必要である。水含有量が30ppm未満である(SOL)/炭化水素溶媒溶液が最良の結果を与える。正の窒素圧下、室温(25-27°C)で、開始剤を数週間に渡って貯蔵することができる。この様式でN-リチオピロリジン・2THF溶液をヘキサン中約0.5M-1.5Mの濃度で調製して貯蔵したものは、約3から4週間に渡って安定であり、ジエンおよび/またはビニル芳香族(共)重合用の開始剤として有効性を示し、優れた特性を示すポリマーを与える。この様式でN-リチオパーヒドロアゼピン・2THF溶液をヘキサン中約0.3M-0.9Mの濃度で調製して貯蔵したものは、少なくとも数日間に渡って安定であり、これはまた良好な結果でもって重合で用いられ得る。

【0148】本発明に従う開始剤はジエンモノマー類の

アニオン重合で有効性を示すことは、上記実施例および明細開示からここに明らかである。比較的狭い分子量範囲内で上記ポリマー類の再現可能重合が達成され、そしてこの得られるポリマー類はまた、本分野で今まで知られている溶解しない開始剤に比較して、生きたC-Li末端の良好な保存を示す。

【0149】本発明は、他の場合としてこの明細書の中に示したものを除き、ここに開示した特定の開始剤、反応体、モノマー類、停止剤、極性調整物または溶媒に限定されるものではない。同様に、これらの実施例は、単にこの主題発明の実施を説明する目的で示したものであり、本発明の制限を構成するものではない。本分野の技術者は、上に行った開示に従って、他のモノマー類および工程条件を容易に選択することができるであろう。

【0150】従って、ここに開示しそして記述した本発明の範囲から逸脱しない限りここに開示した変数のいずれをも容易に決定しそして調節することが可能であると考えられる。更に、本発明の範囲は、添付請求の範囲の範囲内に入る全ての修飾および変化を包含しているものとする。

【0151】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

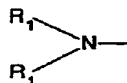
【0152】1. 一般式

(A) Li (SOL)  $y$

【式中、 $y$ は、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【0153】

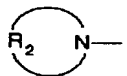
【化24】



【0154】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0155】

【化25】



【0156】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、 $R_1$ は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そして $R_2$ は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシ-またはアミノ-アルキレン基から成る群から選択される]で表される可溶化したりチオアミンを含んでいる、非環状アルカン溶媒に溶解性を示すアニオン重合開始剤。

【0157】2. 該アミン中の窒素原子と結合している $R_1$ および $R_2$ 中の炭素原子がまた、全体で少なくとも

3個の水素原子と結合している、第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0158】3. SOLが、3から約300個の重合単位を有するジエニルまたはビニル芳香族ポリマー類またはコポリマー類から成る群から選択される、第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0159】4. SOLが、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレンおよびそれらのコポリマー類から成る群から選択される、第3項記載のアニオン重合開始剤。

【0160】5. SOLが、テトラヒドロフランおよびテトラメチルエチレンジアミンから成る群から選択される、第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0161】6. Aが、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、パーヒドロアゼピン、1-アザシクロオクタン、アザシクロトリデカン、アザシクロペンタデカン、1-アザシクロヘプタデセ-9-エン、1-アザシクロヘプタデセ-8-エンおよびそれらの誘導体から成る群から選択される、第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0162】7. 上記ピロリジン誘導体がパーヒドロインドールおよびパーヒドロイソキノリンから成る群から選択される、第6項記載のアニオン重合開始剤。

【0163】8. Aが $\gamma$ -n-アルキルアミン類から成る群から選択され、ここでこのアルキル基が約2から約5個の炭素原子を有する、第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0164】9. Aがピロリジンであり、 $y$ が2であり、そしてSOLが、テトラヒドロフランおよびテトラメチルエチレンジアミンから成る群から選択される、第8項記載のアニオン重合開始剤。

【0165】10. Aがパーヒドロアゼピンであり、 $y$ が2であり、そしてSOLが、テトラヒドロフランおよびテトラメチルエチレンジアミンから成る群から選択される、第8項記載のアニオン重合開始剤。

【0166】11. 上記リチオアミンが式A-(SOL) $y$ -Liで表され、Aがピロリジンであり、そして $y$ が1である、第3項記載のアニオン重合開始剤。

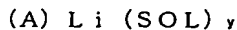
【0167】12. 上記可溶化剤の存在下で有機リチウム化合物と官能化剤とを反応させる段階で製造され、ここで、上記官能化剤が上記アルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基から成る群から選択される、第1項記載のアニオン重合開始剤。

【0168】13. 上記有機リチウム化合物が一般式RLi [式中、Rは、1から約20個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリールおよびアラルキル、並びにジオレフィンおよびビニルアリールモノマー類から得られる約25個以下の単位を有する短鎖長の低分子量ポリマー類から成る群から選択される]で表される、第12項記載のアニオン重合開始剤。

39

【0169】14. 有機リチウム化合物と、上記アルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基から成る群から選択される官能化剤とを反応させることで反応生成物を生じさせそして上記反応生成物と上記可溶化剤とを反応させる段階で製造される、第1項記載のアニオン重合開始剤。

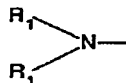
【0170】15. 少なくとも1種の官能基Aを有するポリマー鎖を含んでいる官能化されたポリマーにおいて、Aが一般式



〔式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

【0171】

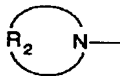
【化26】



【0172】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0173】

【化27】



40

【0174】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R1は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR2は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される〕で表される重合開始剤から誘導される、官能化されたポリマー。

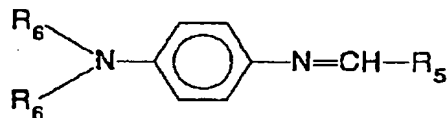
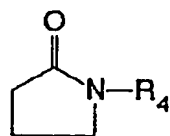
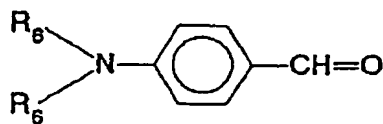
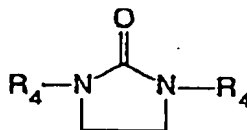
【0175】16. アルカン溶媒中で1種以上のアニオン重合性モノマー類の溶液を生じさせそして上記モノマー類を上記重合開始剤の存在下で重合させる段階で製造される、第15項記載の官能化されたポリマー。

【0176】17. 得られるポリマーが多官能性を示すように、停止剤、カップリング剤および連結剤から成る群から選択されそして誘導される官能基と上記ポリマーとを反応させるさらなる段階を含む、第16項記載の官能化されたポリマー。

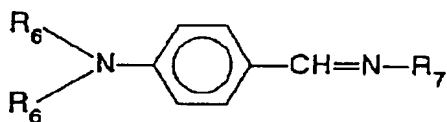
【0177】18. 上記停止剤、カップリング剤および連結剤が、二酸化炭素；N, N, N', N'-テトラアルキルジアミノベンゾフェノン類；N, N-ジアルキルアミノベンズアルデヒド類；1, 3-ジアルキルイミダゾリジノン類；1-アルキル置換ピロリジノン類；1-アリール置換ピロリジノン類；約5から約20個の炭素原子を有するジアルキルおよびジシクロアルキルカルボジイミド類；(R3)<sub>a</sub>ZX<sub>b</sub>；

【0178】

【化28】



および



【0179】から成る群から選択され、ここで、Zは、錫またはケイ素であり、R<sub>3</sub>は、約1から約20個の炭素原子を有するアルキル、約3から約20個の炭素原子を有するシクロアルキル、約6から約20個の炭素原子を有するアリール、および約7から約20個の炭素原子を有するアラルキルから成る群から選択され、Xは、塩素または臭素であり、aは、0から3であり、そしてbは約1から4であるが、ここで、a+b=4であり、各々のR<sub>4</sub>は、同一もしくは異なり、約1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルおよびアリールから成る群から選択され、R<sub>5</sub>は、約4から約20個の炭素原子を有するターアルキル、フェニル、アルキルフェニルおよびN、N-ジアルキルアミノフェニルから成る群から選択され、各々のR<sub>6</sub>は、同一もしくは異なり、約1から約12個の炭素原子を有するアルキルおよびシクロアルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>7</sub>は、約1から約20個の炭素原子を有するアルキル、

フェニル、アルキルフェニルおよびN、N-ジアルキルアミノフェニルから成る群から選択される、第17項記載の官能化されたポリマー。

【0180】19. その2つのR<sub>6</sub>基が一緒になって環状基を形成している第18項記載の官能化されたポリマー。

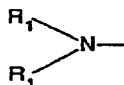
40 【0181】20. 官能基Aを持っている鎖を有するエラストマーポリマーと上記ポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックを含んでいる、低下したヒステリシス特性を示す加硫性エラストマーコンパンドにおいて、Aが一般式

(A) L<sub>i</sub> (SOL)<sub>y</sub>

〔式中、yは、約1から約3であり、SOLは、炭化水素、エーテル類、アミン類またはそれらの混合物から成る群から選択される可溶化成分であり、そしてAは、一般式

50 【0182】

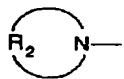
【化29】



【0183】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0184】

【化30】



【0185】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される]で表される重合開始剤から誘導される、加硫性エラストマーコンパンド。

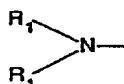
【0186】21. 第20項記載の加硫性エラストマーコンパンドを含んでいるトレッドストックから得られる、低下した転がり抵抗を示すタイヤ。

【0187】22. 少なくとも1種のアミン官能基Aと錫-炭素結合を有するポリマーを含んでいる加硫性ゴム組成物において、Aが、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される、加硫性ゴム組成物。

【0188】23. Aが、一般式

【0189】

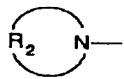
【化31】



【0190】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0191】

【化32】



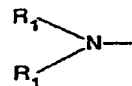
【0192】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される、第22項記載の加硫性ゴム組成物。

【0193】24. 第22項の加硫性ゴム組成物と上記ポリマー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラックから作られるタイヤ。

【0194】25. Aが、一般式

【0195】

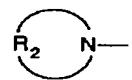
【化33】



【0196】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0197】

【化34】



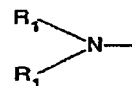
【0198】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される、第24項記載のタイヤ。

【0199】26. 少なくとも1種のアミン官能基Aと停止剤、カップリング剤および連結剤から成る群から選択されそして誘導される第二官能基を有するポリマーを含んでいるゴム組成物において、Aが、有機リチウム化合物とアミンとの反応生成物から誘導される、ゴム組成物。

【0200】27. Aが、一般式

【0201】

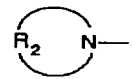
【化35】



【0202】で表されるアルキル、ジアルキルおよびシクロアルキルアミン基および一般式

【0203】

【化36】



【0204】で表される環状アミン類から成る群から選択され、ここで、R<sub>1</sub>は、1から約12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアラルキルから成る群から選択され、そしてR<sub>2</sub>は、約3から約16個のメチレン基を有するアルキレン、オキシまたはアミノアルキレン基から成る群から選択される、第26項記載のゴム組成物。

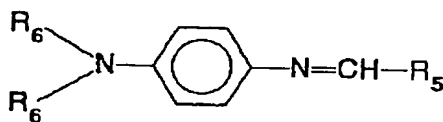
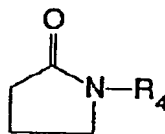
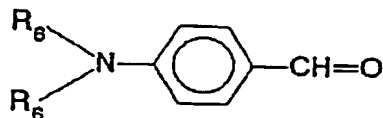
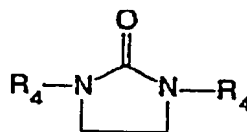
【0205】28. 上記停止剤、カップリング剤および連結剤が、二酸化炭素；N, N, N', N'-テトラアルキルジアミノベンゾフェノン類；N, N-ジアルキルアミノベンズアルデヒド類；1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類；1-アルキル置換ピロリジノン

類；1-アリール置換ピロリジノン類；約5から約20  
個の炭素原子を有するジアルキルおよびジシクロアル  
キルカルボジイミド類； $(R_3)_a Z X_b$ ；

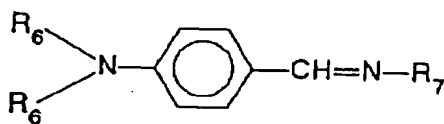
\* [0206]

【化37】

\*



および



【0207】から成る群から選択され、ここで、Zは、  
錫またはケイ素であり、 $R_3$ は、約1から約20個の炭  
素原子を有するアルキル、約3から約20個の炭素原子  
を有するシクロアルキル、約6から約20個の炭素原子  
を有するアリール、および約7から約20個の炭素原子  
を有するアラルキルから成る群から選択され、Xは、塩  
素または臭素であり、aは、0から3であり、そしてb  
は約1から4であるが、ここで、 $a + b = 4$ であり、各  
々の $R_4$ は、同一もしくは異なり、約1から約12個の  
炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルおよびアリ  
ールから成る群から選択され、 $R_5$ は、約4から約20  
個の炭素原子を有するt-アルキル、フェニル、アルキ

ルフェニルおよびN、N-ジアルキルアミノフェニルか  
ら成る群から選択され、各々の $R_6$ は、同一もしくは異  
なり、約1から約12個の炭素原子を有するアルキルお  
よびシクロアルキルから成る群から選択され、そしてR  
7は、約1から約20個の炭素原子を有するアルキル、  
フェニル、アルキルフェニルおよびN、N-ジアルキル  
アミノフェニルから成る群から選択される、第26項記  
載のゴム組成物。

【0208】29. 第26項のゴム組成物と上記ポリ  
マー100部当たり約5から80重量部のカーボンブラ  
ックから作られるタイヤ。